

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-152722

(43)Date of publication of application : 11.06.1996

(51)Int.CI.

G03G 5/05
// C08G 63/197

(21)Application number : 06-321403

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1994

(72)Inventor : SAKURAI KAZURO

KUBO MINA

YAO KENJI

IGARASHI MITSUHISA

FUJI MICHIAKI

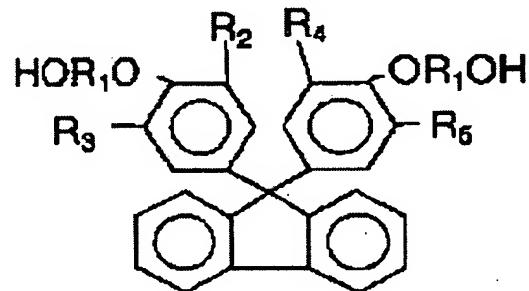
HORIKAWA YUKIO

(54) POLYESTER RESIN FOR BINDER OF ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a binder resin to be used for electrophotographic photoreceptor having a charge generating layer and a charge transfer layer on the substrate of a metallic drum or a polyethylene terephthalate film or the like provided with a conductive layer on the surface.

CONSTITUTION: This polyester resin for binder of electrophotographic photoreceptor is substantially a linear polymer made from a dicarboxylic acid or its derivative capable of forming its ester and a diol and a dihydroxyl compound in an amount of $\geq 10\text{mol\%}$, and represented by the general formula in which R1 is a 2-4 C alkylene group; and each of R2-R5 is H atom or a 1-4 C alkyl or aryl or aralkyl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2766458

[Date of registration] 03.04.1998

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-152722

(43)公開日 平成8年(1996)6月11日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 3 G 5/05
// C 0 8 G 63/197

識別記号 101
内整理番号 NNC

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数2 FD (全12頁)

(21)出願番号 特願平6-321403

(22)出願日 平成6年(1994)11月29日

(71)出願人 000000952
鐘紡株式会社
東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(72)発明者 櫻井 和朗
兵庫県姫路市西新町117番7号
(72)発明者 久保 三奈
大阪市淀川区新高2丁目4番25-841号
(72)発明者 八百 健二
大阪市都島区友淵町1丁目6番7-305号
(72)発明者 五十嵐 光永
大阪市都島区友淵町1丁目6番4-101号

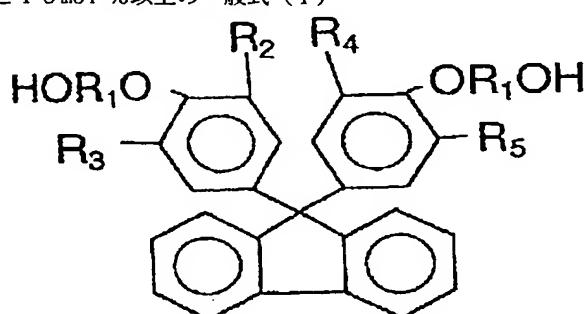
最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子写真感光体バインダー用ポリエステル樹脂

(57)【要約】 (修正有)

【目的】金属製ドラムや導電層を表面に形成したポリエチレンテレフタレートフィルム等の支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体に使用されるバインダー樹脂に関するものである。

【構成】ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と10mol%以上的一般式(1)



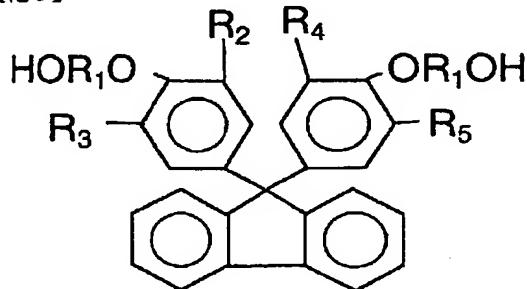
なっていてもよい)で示されるジヒドロキシ化合物と、ジオールからなる実質的に線状の重合体である電子写真感光体バインダー用ポリエステル樹脂。

(R₁は炭素数2から4のアルキレン基、R₂、R₃、R₄、及びR₅は水素または炭素数1から4のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と10mol%以上的一般式(1)

【化1】



(R₁は炭素数2から4のアルキレン基、R₂、R₃、R₄、及びR₅は水素または炭素数1から4のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なる(てもよい)で示されるジヒドロキシ化合物と、ジオールからなる実質的に線状の重合体である電子写真感光体バインダー用ポリエステル樹脂。

【請求項2】 クロロフォルム中の極限粘度が0.6g/dl以上である事を特徴とする、請求項1記載の電子写真感光体バインダー用ポリエステル樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属製ドラムや導電層を表面に形成したポリエチレンテレフタレートフィルム等の支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体に使用されるバインダー樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】複写機やプリンター用感光体として用いられている有機感光体(OPC)は、操作性、安定性および経済性に優れていることから、現在の情報化社会を支える重要な画像再生印刷技術として、驚異的な進歩を遂げてきた。現在実用化されているOPC感光体は、初期のタイプを除いて電荷発生部分と電荷輸送部分を分離した機能分離型である。この機能分離型の感光体は電荷発生材料の状態により大きく2つに分類される。1つは電荷発生材料と電荷輸送材料が單一感光体層中に溶解又は分散されている单層型感光体であり、他の1つは電荷発生層と電荷輸送層とが別々の層に分離され、積層されている積層型感光体である。

【0003】これらの感光体はその使用に際して、露光、トナー付着、転写、残留トナーの除去のプロセスを繰り返す。このプロセスの中で感光体表面には摩擦により傷や摩耗が生じ、この結果、感度の低下や転写ムラなどの問題が生ずる。そのため、耐磨耗性の改良がOPCにおいては重要な課題となっている。この問題を解決手段として、例えば出光技報(Vol. 36, 224項、1993年)や特公平2-52257号等に述べられて

いる様に、バインダー樹脂を改良することが提案されている。しかしながら、実用上十分な耐磨耗性が確保されるには至っていない。

【0004】OPC用バインダーに要求される特性は上述の耐磨耗性と共に、(1)色素の分散性が高く、(2)有機溶媒への溶解性に優れ、溶液の粘度が低いこと、(3)ひび割れ等の劣化が生じないこと、(4)電気的感度が良く、電荷移動材/バインダー比が小さく出来ること、などである。一般に、樹脂の分子量を上げると耐磨耗性が改良されることが知られているが、高分子量になると上述の(2)の性能が劣り、生産に困難が生ずる等、これら全ての特性を満足する樹脂はなく、目的に応じて使い分けざるを得ないのが現状である。

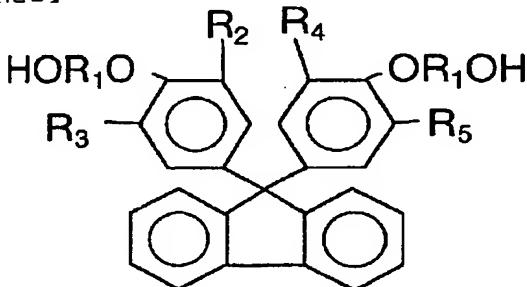
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らはかかる従来技術の諸欠点に鑑み銳意検討を重ねた結果、本発明を完成したものである。その目的とするところは、(1)耐磨耗性が高く、(2)色素の分散性が高く、(3)有機溶媒への溶解性に優れ、溶液の粘度が低く、(4)ひび割れ等の劣化が生じず、(5)電気的感度が良く、電荷移動材/バインダー比が小さく出来る、OPC用バインダーに適したポリエステル樹脂を提供することにある。更に他の目的は、工業的に容易に且つ安価に製造できるOPC用バインダーに適したポリエステル樹脂を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】前述した本発明の目的は、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と10mol%以上的一般式(1)

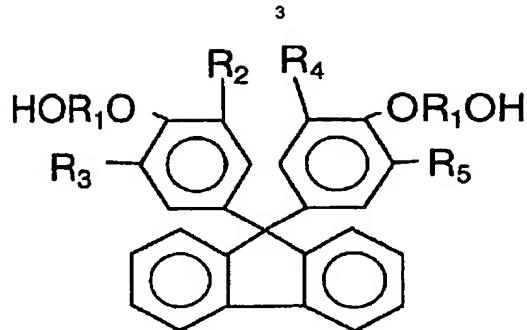
【化2】



(R₁は炭素数2から4のアルキレン基、R₂、R₃、R₄、及びR₅は水素または炭素数1から4のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なる(てもよい)で示されるジヒドロキシ化合物と、ジオールからなる実質的に線状の重合体であるポリエステル樹脂により達成される。

【0007】以下、本発明を詳しく説明する。前記ポリエステルの一般式(1)

【化3】



で表されるジヒドロキシ化合物を共重合成分として使用することが本発明の鍵となる部分である。これを用いることでポリエチレンテレフタレート樹脂の成形性を損なわずに耐熱性を向上させると同時に、汎用の有機溶剤へ容易に溶解するようになる。さらに理由は定かでないが、当該ジヒドロキシ化合物を共重合することにより、OPCドラムとしての耐磨耗性、OPC色素の分散性が向上する。全ジオール成分とジヒドロキシ化合物の合計に対して当該ジヒドロキシ化合物の成分は、10モル%以上、好ましくは30モル%以上、更に好ましくは50モル%以上である。10モル%より少ないと、成形体が熱により変形しやすくなり、耐熱性が不足し、OPC色素の分散性や有機溶剤への溶解性も低下する傾向にある。

【0008】また、本発明のポリエスエル重合体はクロロフォルム中、20℃で測定した極限粘度が好ましくは0.3以上であり、更に好ましくは0.6以上である。極限粘度が0.3未満では感光体の機械的特性、特に耐磨耗性などが低下する。しかし、極限粘度が0.3以上であれば十分な機械的特性を有する成形品が得られる。極限粘度が大きくなるほど、溶媒へ溶解するのに時間が掛かるようになり、溶液の粘度も上昇する傾向にある。特に溶液の粘度が高すぎると、OPC支持体上への塗布が成形が難しくなるので、極限粘度が2.0以上になると実用上問題を生じることがある。かかる目的とする極限粘度を有するポリエステル重合体は、分子量調節剤、重合時間、重合温度等の溶融重合条件と後工程の鎖伸長反応の条件を調節する事により容易に得られる。

【0009】本発明のポリエステル重合体に供するジカルボン酸またはそのアルキルエステルの様なエステル形成性誘導体となるジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、1、8-ナフタレンジカルボン酸、1、4-ナフタレンジカルボン酸、1、2-ナフタレンジカルボン酸、1、3-ナフタレンジカルボン酸、1、5-ナフタレンジカルボン酸、1、6-ナフタレンジカルボン酸、1、7-ナフタレンジカルボン酸、2、3-ナフタレンジカルボン酸、2、7ナフタレンジカルボン酸、2、2'-ビフェニルジカルボン酸、3、3'-ビフェニルジカルボン酸、4、4'-ビフェニルジカルボン酸、9、9-ビス(4-カルボキシフェニレン)フルオレン等の芳香族ジ

カルボン酸、またはマレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカメチレンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体のエステル形成性誘導体が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いても良いし、必要に応じて2種以上用いても良い。

【0010】本発明において、一般式(1)で表されるフルオレン系ジヒドロキシ化合物としては、例えば、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-エチルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジエチルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-プロピルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジプロピルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジイソプロピルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-n-ブチルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ-n-ブチルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソブチルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジイソブチルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-(1-メチルプロピル)フェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ビス(1-メチルプロピル)フェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジフェニルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-ベンジルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジベンジルフェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(3-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]フルオレン、9、9-ビス[4-(4-ヒドロキシブチキシ)フェニル]フルオレン等が挙げられ、これらは単独または2種類以上を組み合わせて使用しても良い。これらの中でも9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンが光学特性、成形性の面から好ましい。

【0011】9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンは、例えば、9、9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンにエチレンオキサイド(以下、EO)を付加して得られる。この際、フ

エノールの両水酸基にエチレンオキサイドが1分子づつ付加した2 EO付加体 (9, 9-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] フルオレン) の他に、さらに数分子過剰に付加した、3 EO付加体、4 EO付加体等の不純物が含まれる事がある。3 EO、4 EOなどの不純物が多くなると、ポリエステル重合体の耐熱性を低下させる事になる。このときの2 EO付加体の純度は85%以上有れば良いが、好ましくは95%以上である。

【0012】本発明において、ジオールとしては、エチレン glycol、1,3-ブロパンジオール、1,2-ブロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール等の脂肪族グリコール類、また、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1-フェニルエタン等の主鎖及び側鎖に芳香環を有するジヒドロキシ化合物、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン等のシクロアルカノンから誘導されたジヒドロキシ化合物、[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルファン等の主鎖に芳香環と硫黄を有する化合物、あるいはその他のジヒドロキシ化合物を用いることができる。例えば、

1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-メチルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジエチルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-プロピルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-ジプロピルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-イソプロピルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジイソプロピルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-*n*-ブチルフェニル] シクロヘキサン、等のシクロヘキサン系族ヒドロキシ化合物、さらに、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-メチルフェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジエチルフェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-プロピルフェニル] シクロペンタ

ン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジプロピルフェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-n-ブチルフェニル] シクロペンタン等、シクロペンタノンから誘導されたジヒドロキシ化合物が挙げられ、さらに、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジメチルフェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-エチルフェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-プロピルフェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-ジエチルフェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-ブチルフェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-n-ブチルフェニル] シクロヘプタン等、シクロヘプタノンから誘導されたジヒドロキシ化合物が挙げられ、さらに、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジメチルフェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-エチルフェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジエチルフェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-ブチルフェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソブチルフェニル] シクロオクタン等、シクロオクタノンから誘導されたジヒドロキシ化合物が挙げられる。また、ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル] -スルフオン、ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル] -スルフオン、ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジメチルフェニル] -スル

フォン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-エチルフェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジエチルフェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-プロピルフェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジプロピルフェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-イソプロピルフェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジイソプロピルフェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-n-ブチルフェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジ-n-ブチルフェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-イソブチルフェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジイソブチルフェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3- (1-メチルプロピル) フェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジ (1-メチルプロピル) フェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-フェニルフェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジフェニルフェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-ベンジルフェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジベンジルフェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシプロポキシ) フェニル] -スルファン、ビスー [4- (2-ヒドロキシプロピオキシ) フェニル] -スルファンの芳香族、硫黄ジヒドロキシ化合物、トリシクロデカンジメチロール、トリシクロデカンジエチロール、トリシクロデカンジブチロール、ジメチルトリシクロデカンジメチロール、ジエチルトリシクロデカンジメチロール、ジフェニルトリシクロデカンジメチロール、ジベンジルトリシクロデカンジメチロール、テトラメチルトリシクロデカンジメチロール、ヘキサメチルトリシクロデカンジメチロール、オクタメチルトリシクロデカンジメチロール、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] -1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-メチルフェニル] -1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] -1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-エチルフェニル] -1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジエチルフェニル] -1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-プロピルフェニル] -1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジプロピルフェニル] -1-

フェニルエタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル]-1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジイソプロピルフェニル]-1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-n-ブチルフェニル]-1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソブチルフェニル]-1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-イソブチルフェニル]-1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-(1-メチルプロピル)フェニル]-1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジ(1-メチルプロピル)フェニル]-1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル]-1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジフェニルフェニル]-1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-ベンジルフェニル]-1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジベンジルフェニル]-1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1-(4-メチルフェニル)エタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)エタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1-フェニルプロパン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1-フェニル-n-ブタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1-フェニル-2-メチルプロパン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1-フェニル-2-メチルブタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1-フェニル-2-エチルブタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-ジフェニルメタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1, 2-ジフェニルエタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-1-フェニルエタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシプロトキシ)フェニル]-1-フェニルエタン等のジヒドロキシ化合物が挙げられ、さらに、2, 2-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-4-メチルペンタン、2, 2-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル]-4-メチルペンタン、2, 2-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]-4-メチルペンタン、2, 2-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-エチルフェニル]-4-メチルペンタ

ジメチルヘキサン、3、3-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-エチルフェニル]-2、5-ジメチルヘキサン、3、3-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3、5-ジエチルフェニル]-2、5-ジメチルヘキサンこれらジオールは単独または2種類以上を併用しても良い。

【0013】但し、エチレングリコール等の脂肪族ジオールが、全ヒドロキシ化合物群とジオールの総和に対して少なくとも5モル%、好ましくは10モル%以上必要である。エチレングリコール等の低沸点ジオールが、全ヒドロキシ化合物群に対して5モル%以下になると、溶融重合が進まなかったり、重時間が著しく長くなる等の問題を生ずる。

【0014】ポリエステル重合体は、例えば、エステル交換法、直接重合法等の溶融重合法、溶液重合法、界面重合法等の公知の方法から適宜の方法を選択して製造できる。またその際の重合触媒等の反応条件についても従来公知の方法を用いる事ができる。中でも溶融重合法が好ましく用いられる。

【0015】本発明のポリエステル重合体を溶融重合法のエステル交換法で製造するには、一般式(1)で表されるフルオレン系ジヒドロキシ成分は樹脂中のグリコール成分の10から95モル%であることが好ましい。これが、95モル%より多くなると、溶融重合反応が進まなくなったり重合時間が著しく長くなる等の問題を生じる場合がある。しかし、95モル%より多い場合も、溶液重合法または界面重合法で容易に製造することができる。

【0016】また、このジカルボン酸またはそのエスティル形成性誘導体と9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを代表例とする特殊ジヒドロキシ化合物を共重合した非晶質ポリエステルでは、ポリスチレン換算の重量平均分子量で10万が(クロロフォルム中の極限粘度で0.6d₁₁/g)従来公知の重合法で容易に得られる限界である。

【0017】0.6以上の極限粘度を持つ高分子量ポリエステル重合体を得るために、上述した方法によって重合した後に、ジイソシアナートと反応させる方法が好みしい。この後処理により、ポリエステルの分子鎖が伸長でき、クロロフォルム中での極限粘度が0.6以上が容易に達成され、磨耗性等の機械特性を向上させることができる。

【0018】本発明の用いるジイソシアナートには、2つのイソシアナート基が同一の分子に存在する化合物すべてが含まれる。より具体的には、例えば、ヘキサメチレンジイソシアナート、2、4-トリレンジイソシアナート、2、6-トリレンジイソシアナート、メチレン-4、4'-ビスフェニルジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、3-イソシアナートメチル-3、5、5-トリメチルシクロヘキシリイソシアナート、等

が挙げられ、これらは単独または2種類以上を組み合わせて使用しても良い。これらの中でも、メチレン-4、4'ー비스フェニルジイソシアナートが好適である。

【0019】ポリエステル重合体と反応させるジイソシアナートの量は、数平均分子量を基にして計算したポリエステルのモル数にたいして通常は0.5~1.3倍の範囲、好ましくは0.8~1.1の範囲が好適である。ポリエステル分子の末端はアルコール性のOHであり、ジイソシアナートはアルコールと反応してウレタン結合を形成することにより、ポリエステルの鎖伸長が達成される。この後工程によりポリエステル中にウレタン結合が導入されるが、ウレタン結合の量はモル分率は通常1%以下になるため、樹脂全体としての屈折率、複屈折、ガラス転移点、透明性などの物理的特性は処理前のポリエステル樹脂と変わらない。

【0020】上述した鎖伸長反応において必要ならば適当な触媒を用いてもよい。触媒としては、オクチル酸スズ、ジラウリン酸ジブチルスズ、ナフテン酸鉛などの金属触媒、ジアソビスシクロ[2.2.2]オクタン、トリN-ブチルアミンなどが好適である。触媒の添加量は鎖伸長反応温度にもよるが、通常1モルのジイソシアナートに対して0.01モル以下、好ましくは0.001モル以下添加される。

【0021】反応は溶融状態の上述したポリエステルに触媒とジイソシアナートを適量加え、乾燥した窒素を流しながら攪拌する事によって進行する。また、必要ならばポリエステルとジイソシアナートの良溶媒である、適当な有機溶媒中で反応を行ってもよい。この時、ポリエステルの濃度は分子間反応に必要な濃度を保っていなければならない。この濃度は、ポリエステルの分子量によって異なるが、通常20重量%以上、好ましくは40%以上である。この適正な濃度より低いと、分子内反応が優先的に起こり、所謂環状高分子ができる場合がある。使用する有機溶媒は出来るかぎり沸点が高く安定な化合物が望ましく、通常トリクロロベンゼン、ジメチルスルフォキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、キシレンなどが用いられる。

【0022】鎖伸長反応の反応温度は条件によって異なるが、有機溶剤中で行う場合は溶剤の沸点以下の温度で、有機溶剤を使用しない場合はポリエステルのガラス転移点以上の温度に設定することが望ましい。反応温度によって到達できる分子量や副反応による着色の度合いが決まるため、目的とする分子量と反応前のポリエステルの分子量などから勘査して、適当な反応系と、それにあつた適当な反応温度を選択することができる。例えば、有機溶剤としてトリクロロベンゼンを用いた場合、130℃から150℃の範囲での反応が可能となり、副反応による着色は殆ど無い。

【0023】上述したポリエステルの鎖伸長反応により分子量は大幅に増大し、極限粘度の増加が達成される。

反応前の分子量によって最終の到達しえる分子量は異なるが、通常は反応温度と反応時間さらにジイソシアナートの量を変えることにより、鎖伸長ポリエステルの分子量を目的とする値にすることができる。これは場合により異なるので一概には規定できないが、一般に温度が高いほど、また反応時間が長いほど分子量は上がる。また、ジイソシアナートの量は数平均分子量より求めたポリエステルのモル数と等量または1.1等量あたりが最も鎖伸長の効果が高い。

【0024】通常、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンを代表例とする特殊ジヒドロキシ化合物を共重合した非晶質ポリエステルの分子量は5万程度(極限粘度で0.4dl/g)で、最大でも10万程度(極限粘度で0.6dl/g)である。例えば、最も容易に製造できる5万程度の当該ポリエステルを原料として鎖伸長反応をすると、極限粘度が0.7~1.5の高分子量ポリエステルが得られる。

【0025】鎖伸長したポリエステルはその一般的に分子量分布が広くなる。溶融重合で製造した、上述の特殊ジヒドロキシ化合物を共重合した非晶質ポリエステルの分子量分布は、反応諸条件によって異なるが、重量平均分子量と数平均分子量の比で、通常2程度である。鎖伸長反応後は通常4程度かそれ以上になる。分子量分布があると好ましくない用途には、必要に応じて通常知られている分子量分別法を用いて分子量分布を制御することができる。

【0026】分子量分別法には貧溶媒による再沈法、ゲルを充填したカラム中を通過させて分子の大きさでふるい分けをする方法等が知られている。例えば、本発明のポリエステルのクロロフォルム又はDMSO等の極性有機溶媒の溶液に、貧溶媒であるアルコール、アセトンを滴下する事により分子量分別できる。この場合、分子量の高い高分子が先に沈殿する。又、本発明の高分子溶液に貧溶媒を滴下し、白濁沈殿した後に容器の温度を上げて沈殿を再溶解し、再び冷却することにより白濁沈殿を得る方法で、分子量分別の精度を上げることもできる。分子量分別の方法はこれに限定されるものではなく、例えば *Analysis of polymers, T. R. Crompton, Pergamon Press* に記述されている方法を用いることもできる。

【0027】上述した、本発明のジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを代表例とする特殊ジヒドロキシ化合物を共重合した非晶質ポリエステル樹脂は、単層型感光体のバインダー及び、積層型感光体の電荷輸送層、或いは電荷輸送層及び電荷発生層の両層のバインダーとして使用できる。

【0028】本発明のポリエステル樹脂が適用できる機

能分離型感光体の構造は、例えば、図1～図3に示される様に、導電支持体(1)上に成形された感光層(2)の構造に応じて使用される。すなわち、感光層(2)が、図1Aに示されるように本発明のバインダー樹脂、電荷発生材料および電荷輸送材料とを含有する単層感光層(2a)から構成される単層型感光層、図2Aに示されるように、少なくとも電荷発生材料を含有する電荷発生層(2b)と、電荷輸送材を含有する電荷輸送層(2c)とが順次積層されたり、図2Bに示されるように、上記図2Aとは逆に電荷輸送層(2c)と電荷発生層(2b)とが順次積層された積層型感光層、図1B及び図2Cに示された様に、上記単層感光層、積層型感光層、該感光層の表面に形成された表面保護膜(2b)とからなる感光層、さらには、図3に示されるように、電荷輸送層(2c)と前期単一感光層(2a)とが順次積層された感光層等に適用する事ができる。尚、前記電荷発生層(2b)は本発明のバインダー樹脂を用いる必要は必ずしもなく、例えば、電荷発生材料等を蒸着、スパッタリング等する事により形成してもよい。また、上記導電性基板(1)と感光層(2)の間に中間層が形成されてもよい。

【0029】本発明のバインダー用ポリエステル樹脂を上述した感光体に適用する場合、少なくとも感光体(2)に含まれていればよく、他のバインダー材と併用してもよい。この場合、他のバインダー材は前記感光体の磨耗性、色素との溶解性などの必要な条件を損なわない範囲で適時使用でき、通常は50重量%以下使用される。

【0030】上記の他のバインダー材としては、公知の高分子化合物、例えば、スチレン系共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、本発明以外の公知のポリエステル、アルキド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルチラート樹脂、ポリエーテル樹脂などの熱可塑性樹脂や、フェノール樹脂、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート樹脂等の熱硬化、光硬化性樹脂等、が例示される。無論上記例示に限ることなく、全ての樹脂が使用できる。尚、電荷輸送材としても使用できるポリ-N-ビニルカルバゾール等の光導電性ポリマーも上記の他のバインダー材として使用できる。

【0031】上記電荷発生材料としては、セレン、セレン-テルル、アモルファスシリコン、ビリリウム塩、アゾ系化合物、ジスアゾ系化合物、トリスアゾ系化合物、ジベンズビレンキノン系化合物、フタロシアニン系化合物

物、インジゴイド系化合物、トリフェニルメタン系化合物、スレン系化合物、トルイジン系化合物、ピラゾロン系化合物、ペリレン系化合物、ペリノン系化合物、キナクリドン系化合物、多環キノリン系化合物、ビリリウム系化合物等挙げられる。無論これらの化合物に限定されることはなく、公知の電荷発生材料に使用可能なすべての化合物が用いられる。これらは必要に応じて、2種以上混合して使用してもよい。

【0032】上述の電荷輸送材としては、例えば、クロラニル、テトラシアノエチレン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン系化合物、2, 4, 8, 9-トリニトロチキサントンやジニトロアントラセン等のニトロ化合物、4-メトキシトリフェニルアミン等のアミン系化合物、N, N-ジエチルアミノベンズアルデヒド N, N-ジフェニルヒドラゾンやN-メチル-3-カルバゾリルアルデヒド N, N-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン系化合物、2, 5-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールや2, 5-ジ(4-N, N-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン等のスチリル系化合物、1-(1-フェニル-4-カルバゾリル)メチリデンアミノ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンやN-メチルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、1-フェニル-3-(4-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリンや1-フェニル-3-(4-ジメチルアミノスチリル)-5-(4-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリンや1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物、2-(4-ジエチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)オキサゾール等のオキサゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、2-(4-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンゾチアゾール等のチアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、インドール系化合物、トリアゾール系化合物、スチルベン系化合物、トリフェニルメタン系化合物等の含窒素環式化合物や縮合多環族化合物、さらには、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルビレン、ポリビニルアントラセン、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂等が本発明のポリエステル樹脂と混合して用いられる電荷輸送材として好適に用いられる。無論、上記例に限ることなくOPCの電荷輸送材に使用可能な化合物であればすべて本発明に適用できる。また、これらの電荷輸送材は2種類以上混合して使用することも可能である。

【0033】本発明に用いる支持体、図1(1)の材質としては、例えばアルミニウム、ニッケル、銅、亜

鉛、パラジウム、銀、インジウム、ステンレス等の金属シートを用いることが出来るが、これに限定されるものではなく、例えば、ポリエチレンテレフタート等の絶縁性の基体上に導電送層をもうけて支持体を構成することもできる。

【0034】上記、単層型の感光体(2)を有する感光体における、本発明のポリエステルバインダー、電荷発生材と電荷輸送材の使用割合は、目的とする感光体に応じて適宜選択することができるが、通常はバインダー100重量部に対して、電荷発生材2~25重量部、電荷輸送材25~150重量部の範囲で使用される。電荷発生材と電荷輸送材の使用量が上記範囲より少ないと、感光体の感度が小さくなる。また、上記範囲を越えると表面電位が低下するのみならず、感光体の耐磨耗性が低下する。また、単層型の感光体(2)の厚さは目的に応じて適宜決められるが、通常は3~50マイクロメーターの範囲である事が好ましい。

【0035】上記、積層型の感光層(2)における電荷発生層(2b)は電荷発生材を真空蒸着せしめる方法、電荷発生材を適当な結着性樹脂を用いてバインダー成形する方法がある。電荷発生層(2b)を本発明のポリエステル樹脂を含む結着性樹脂等を用いて形成する場合、前記電荷発生材100重量部に対して結着性樹脂が0~300重量部であることが好ましい。結着性樹脂等の重量がこの範囲以下であると、導電性基板の支持体への密着性が低下し、この範囲以上であると電荷発生能が低下する。上述の電荷発生層は目的に応じて適宜の厚さにすることが出来るが、通常0.1~5マイクロメーターの範囲にある事が好ましい。

【0036】さらに、上記積層型の感光層(2)における電荷輸送層(2c)を本発明のポリエステル樹脂を含む結着性樹脂等を用いて形成する場合、前記電荷輸送材100重量部に対して結着性樹脂が25~500重量部であることが好ましい。結着性樹脂等の重量がこの範囲以下であると、電荷輸送層の強度が低下して好ましくなく、この範囲以上であると電荷輸送能が低下して好ましくない。上述の電荷発生層は目的に応じて適宜の厚さにすることが出来るが、通常2~100マイクロメーターの範囲にある事が好ましい。

【0037】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

【0038】1. 極限粘度

クロロフォルム中に共重合体0.15~0.5gを溶解後、ウベロード粘度計を用いて通常の方法で、20°Cで極限粘度を決定した。

【0039】2. 分子量

東洋ソーダ製のカラムG3000H、7.5×60cmを用い、クロロフォルムを溶媒として用い、35°Cで試料の溶離容積を測定した。標準ポリスチレンを用いて作

成した検量線から、数平均分子量と重量平均分子量を求めた。

【0040】3. 電子写真特性

川口電気製作所製の「エレクトロメーター」を用いて測定した。即ち、感光体表面を帯電電位-6KVで5秒間帯電させたときの受容電位Va(V)と、5秒間暗減衰させた後の電位Vi(V)を半分にするために必要な露光量E(1ux. 秒)を調べた。

【0041】4. 耐磨耗性

アルミニウムのドラム上に形成した感光体に1平方センチメートル当たり10グラムの加重を掛けて、PPC用紙の上を10センチメートル/秒の速さで1時間滑走させて磨耗量を測定した。

【0042】実施例1

テレフタル酸ジメチルエステル 55mol、10.68kg、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン 38.5mol、16.88kg、エチレングリコール 116mol、7.2kgを原料とし、触媒として、酢酸カルシルム 0.091mol、15.99gを用い、これらを反応槽に投入し、攪拌しながら常法に従って190°Cから230°Cに徐々に加熱してエステル交換反応を行った。所定量のメタノールを系外へ抜き出した後、重合触媒である酸化ゲルマニウム 0.066mol、6.9gと、着色を防止するため、リン酸トリメチルエステル 0.1mol、1.14gとを投入して、昇温と減圧を徐々に行い、発生するエチレングリコールを抜きながら、加熱槽温度を280°C、真空度を1Torr以下に到達させる。この条件を維持し、粘度の上昇を待ち、所定の攪拌トルクに到達後(約2時間後)反応を終了し、反応物を水中に押し出してペレットを得た。

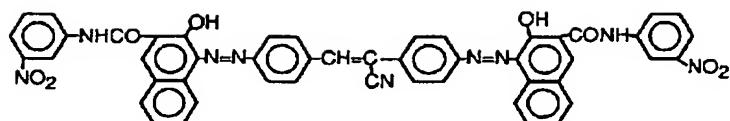
【0043】この共重合体の極限粘度の値は0.38であった。GPCより求めた重量平均分子量は55000であり、数平均分子量は25000であった。またガラス転移温度は145°Cであった。

【0044】上述のポリエステ共重合体30グラムをトリクロロベンゼンに溶解させ40wt%の溶液を調製した。数平均分子量より計算したポリエステ共重合体のモル数の1.1倍のメチレンビス(4-フェニルイソシアネート)0.337グラムと0.175ミリグラムのジアゾビスシクロ[2.2.2]オクタンを上述の溶液に加え、150°Cで10時間、窒素気流下で加熱攪拌した。得られた反応物をメタノール中に再沈し、大量のメタノールと蒸留水で洗浄して本発明の鎖伸長ポリエステル樹脂(ポリエステルバインダー1)を得た。

【0045】上述のサンプル1エステル樹脂の極限粘度の値は0.76dl/gで、GPCより求めた重量平均分子量は120000であり、数平均分子量は38000であった。またガラス転移温度は145°Cであった。

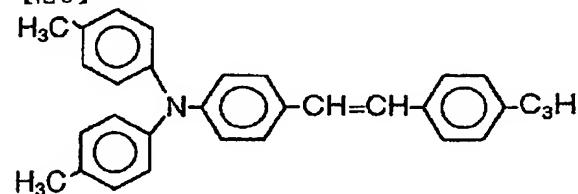
【0046】次に、構造式(2)

【化4】



示されるビスアゾ化合物 20 グラムをジクロロメタン 1 リットルと共にポールミルで粉碎混合し、得られた分散液中にアルミニウムドラムを浸せきすことによりドラム表面に溶液をコーティングした。次にこのドラムを十分乾燥して溶剤を蒸発させ、厚さ 0.3 マイクロメートルの電荷発生層を形成した。次に、構造式 (3)

【化5】



示されるスチリル化合物 100 グラムと 150 グラムのポリエステルバインダー 1 をジクロロメタン 1 リットル

10 に溶解させ、これに先の電荷発生層を形成したドラムを浸せきし、電荷発生層上に新たに溶液をコーティングした。これを 80 °C で約 1 時間乾燥して、厚さ 20 マイ

クロメートルの電荷輸送層を形成した。この感光体ドラムを試料 OPC 1 とする。

【0047】比較例1

実施例 1 の「ポリエステルバインダー 1」の代わりにビスフェノール A 型のポリカーボネイトを使用する以外は、実施例 1 と同様にして感光体ドラムを作成した、これを試料 OPC 2 とする。

【0048】上述した試料 OPC 1 と試料 OPC 2 について、電子写真特性と磨耗量を測定した。結果を表 1 に示す。

【表 1】

	感光体ドラム	受容電位: Va (V)	必要露光量: E (Lux. 秒)	磨耗量 (注 1)
実施例 1	OPC 1	-810	2.4	80
比較例 1	OPC 2	-795	2.3	100

注 1: 比較例 1 の磨耗量を 100 として評価。

【0049】実施例 2~8、比較例 2、3

実施例 1 とほぼ同様の方法に従って、第 2 表に示した組成で試料樹脂を作成した後に感光体ドラムを作成した。

これら、実施例 2~8、比較例 2、3 について磨耗量を測定した結果を表 2 に示す。

【表 2】

例	組成(重合体中のモル)(注1)								備考	
	ジカルボン酸エステル又は ジカルボン酸		ジオール							
	DMT (注2)	DMN (注3)	コハク酸 注4	EG 注5	S 注6	A 注7	Euc(注8)			
実施例2	1.0	-	-	0.1	-	-	0.9	0.7	90	
実施例3	1.0	-	-	0.85	-	-	0.15	0.7	65	
比較例2	1.0	-	-	0.91	-	-	0.09	-	クロロフォルムに溶解せず、 OPCドラムに成形できず	
実施例4	-	1.0	-	0.3	-	-	0.7	0.8	90	
実施例5	-	-	1.0	0.3	-	-	0.7	0.9	88	
実施例6	1.0	-	-	0.3	0.3	-	0.4	1.0	98	
実施例7	1.0	-	-	0.3	-	0.3	-	0.4	0.9	
実施例8	1.0	-	-	0.3	-	0.3	0.4	0.8	90	

注1：NMRより求めた共重合組成

注2：テフタル酸
注3：2、6-ナフタレンジカルボン酸
注4：エチングリコール注5：1、1-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-シクロヘキサン
注6：ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)スルファン
注7：ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-1-フェニルエタン
注8：ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン

以上の結果より本発明の、9、9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンを代表例とする特殊ジヒドロキシ化合物を共重合したポリエステルは、OPCバインダーとして好適であることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】単層型感光体の構造を示す図である。

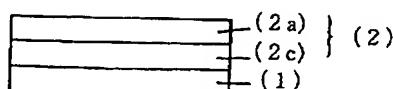
【図2】電荷発生層と電荷輸送層が積層された積層型感光体の構造を示す図である。

【図3】単層型感光層と電荷輸送層が積層された積層型感光体の構造を示す図である。

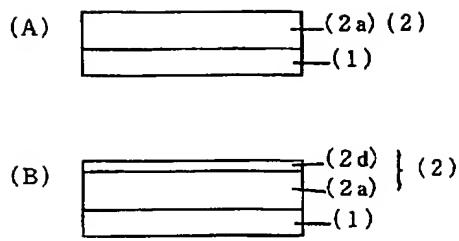
【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 感光体層
- 2 a 単一感光体層
- 2 b 電荷発生層
- 2 c 電荷輸送層
- 2 d 表面保護膜

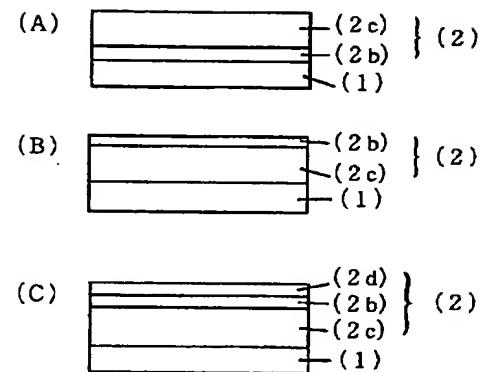
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 藤 通昭
大阪府豊中市東豊中町5丁目2番地103～
105号

(72)発明者 堀川 幸雄
大阪府松原市柴垣1丁目27番12号